

⑫ 公開特許公報 (A)

平3-163175

⑬ Int. Cl. 5

C 09 D 11/00
11/02

識別記号

P S Z
P T F A
P T G B
P T H C

府内整理番号

7038-4 J
7038-4 J
7038-4 J
7038-4 J

⑭ 公開 平成3年(1991)7月15日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 画像記録用インク

⑯ 特 願 平2-194240

⑰ 出 願 平2(1990)7月23日

優先権主張 ⑯ 平1(1989)8月9日 ⑯ 日本(JP) ⑯ 特願 平1-206551

⑯ 平1(1989)8月11日 ⑯ 日本(JP) ⑯ 特願 平1-208863

⑰ 発明者 大西 弘幸 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

⑯ 出願人 セイコーエプソン株式 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
会社

⑯ 代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 外1名

明細書

1. 発明の名称

画像記録用インク

2. 特許請求の範囲

液体インクにより文字・画像の記録を行う印字装置に用いる画像記録用インクにおいて、前記画像記録用インクの構成成分が、少なくとも水と着色剤からなり、少なくとも水に溶解しない成分を含有することを特徴とする画像記録用インク。

3. 発明の詳細な説明

〔背景上の利用分野〕

本発明は、液体インクにより文字・画像の記録を行う画像記録用インクに関する。

〔従来の技術〕

従来、インクジェット記録方式等に用いるインクとしては、臭気・安全性等の面から水性インクが主流をしめており、各種の水溶性染料を水または

は水と水溶性有機溶剤の混合溶剤に溶解させ、必要により各種添加剤が添加された溶解系インクが現在使用されている。これらのインクジェット記録の長所としては、直接記録であるためプロセスが簡単である、無騒音である、カラー化が容易である、高速記録が可能である、普通紙が使用できるため低ランニングコストである、微小インク滴を吐出させるため高解像度の記録が可能である等の優れた特徴を有しております、将来が注目されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし前記の従来技術では、

- (1) 被転写体上でインクがにじみ、高品位な記録画像が得られない。
- (2) インクの被転写体での乾燥速度が遅く、尾びきが起きる。
- (3) 定着性が悪い。
- (4) 固着しやすい。
- (5) 濃度が低い。
- (6) 耐水性がない。

等の課題がある。

又、前記課題を解決するために、例えば、特開昭55-29546号公報には、特定の界面活性剤を添加し、表面張力を下げるインクの紙への吸収性を高めたものが提案されており、特開昭56-57862号公報には、強塩基物質を添加し高pH(ペーハー)とし普通紙の耐水処理剤であるサイズ剤やパルプ材を化学的に溶解し、ドットの広がりと吸収性を制御する方法及び特開昭58-13675号公報には、インク中に分子量4万以上のポリビニルピロリドンを入れ、ドットの広がりと紙への吸収性を制御する方法が提案されているが、これらの試みは上記問題点を完全に解決する対策とはなっていない。

そこで、本発明はこのような問題点を解決するもので、本発明の第1の目的は、あらゆる被転写体に対して文字・画像のにじみが生じない、輪郭の鮮明な高濃度・高光沢な印刷を可能にする画像記録用インクを提供することにある。

本発明の第2の目的は、乾燥・定着が速く、尾

引きのない、高速印刷及びプロセスカラーを重ねることによるフルカラー画像を可能にする画像記録用インク提供することにある。

本発明の第3の目的は、ノズル内、インク流通経路において目詰まりの生じない吐出安定性及び保存安定性に優れた画像記録用インクを提供することにある。

本発明の第4の目的は、耐水性、耐光性に優れた画像記録用インクを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

本発明の画像記録用インクは、液体インクにより文字・画像の記録を行う印字装置に用いる画像記録用インクにおいて、前記画像記録用インクの構成成分が、少なくとも水と着色剤からなり、少なくとも水に溶解しない成分を含有することを特徴とする。

【実施例】

以下に本発明の画像記録用インクの形態及び成分について具体的に例示する。

本発明のインクは、少なくとも水と着色剤から

成り、少なくとも水に溶解しない成分を含有する。

本発明に使用する着色剤としては、従来のインクに使用されている水溶性染料及び油溶性染料で他のインク成分の添加により、色調の変化、沈殿物の生成のないものならどのような染料でも使用できる。

又、着色剤として顔料も使用することができ、無機顔料(カーボンブラック)、有機顔料(不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、フタロシアニン系顔料、イソインドリノン系高級顔料、キナクリドン系高級顔料、ペリノン・ペリレン系高級顔料)等が使用できる。そのほか顔料表面を樹脂等で処理した加工顔料(グラフトカーボン等)も使用できる。

着色粒子、顔料の粒径としては、1.0μm以下に微粒子化されている物が好適である。

染料・顔料の添加量としては、0.5重量%未満では、所望の色調・濃度が得られず、20重量%を越えると目詰まり・保存安定性に支障をきたす可能性があるために0.5から20重量%が好

ましい。

着色剤に染料を用いる場合は、水不溶性成分と組合せて使用する。例えば、染料を水不溶性ポリマー分散粒子内に含浸・化学的吸着・担持させて使用することができる。

着色剤に顔料を用いる場合は、顔料自身を水不溶性成分として水に分散して使用するほか、他の水不溶性成分と組合せて使用することもできる。

着色剤以外の水不溶成分としては、ビニルエステル系、アクリル酸エステル系、メタクリル酸エチル系スチレン系、オレフィン系及びアミノ基、カルボキシル基、アミド基、水酸基などの親水性官能基を有するモノマー等の単独重合または共重合樹脂エマルジョン、内部3次元架橋した有機超微粒子、マイクロエマルジョン、コロイグルディスページョン、あるいは、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックスカルナバワックス等の天然・合成のワックスエマルジョン等を使用することができる。これらの製造方法としては、乳化重合、懸滴重合、分

液重合、あるいは任意の方法で重合したポリマーを粉碎するなどして製造することができる。また、コロイダルシリカ等の無機超微粒子を使用することもできる。

上記のエマルジョンは、染料により着色して水に不溶の着色エマルジョンとして使用することができる。また、着色剤とは別個の水不溶性成分として添加することもできる。

本発明に用いる溶媒は、イオン交換水、水溶性有機溶剤として炭素数1～4のアルキルアルコール類、ケトンまたはケトアルコール類、エーテル類、ポリアルキレングリコール類、アルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類、グリセリン、多価アルコールの低級アルキルエーテル、N-メチル-2-ピロリドン、トリエタノールアミン等が用いられるがこれに限定される物ではない。

定着性・粘度調節・速乾性を上げるために用いられる水溶性樹脂としては、にかわ、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、アラビアゴム、アルギン

酸、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキシド、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン等が水不溶性成分と併用して使用できる。

又、染料が水に溶解されているもの以外は、溶媒のみを設置させ、被塗写体上に着色成分を残し、より一層の速乾性を付与するための浸透剤として、各種界面活性剤、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、N-メチルピロリドン、1,3ジメチルイミダゾリジノン等を使用することができる。

本発明の基本構成は以上の通りであるが、従来公知の分散剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、比重調整剤、pH調整剤、防カビ剤、キレート化剤等を必要に応じて添加することができる。

インク物性としては、動作時の温度を0℃～5

0℃に設定した場合におけるインク粘度は、ヘッドの高速応答下におけるインクの供給の安定性及びインクの液滴飛散安定性を考慮すると吐出ノズル近傍において20 MPa・s以下が必要であり、さらに高速応答性実現のためには1.5～10 MPa・sがより好ましい。

インクの表面張力としては、40 dyne/cm以上が好ましく40 dyne/cmより小さいとサイズ処理の低い被塗写体でにじみが生じ、紙対応率が減少するため40 dyne/cm以上に調整する必要がある。

水不溶成分を分散媒中に均一分散させる手段としては、電荷反発力の作用、界面活性剤または高分子保護コロイドが形成する吸着層の保護作用、分散媒に可溶な反応性基を有する官能基を持つ高分子と着色成分表面を化学反応により結合させる方法、公知のカップリング剤を着色成分表面と化学反応により結合せしめる方法等があるが、分散媒である溶媒が極性の強い水であるため安定した分散性を得ることができる。

本発明の記録インク製造方法のうち顔料分散方法としては、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、バールミル、ジェットミル、オングミル、メカノヒュージョン（ホソカワミクロン）、ハイブリダイゼーション（奈良機械製作所）等の微粉碎機・超微粉碎機が使用できる。

又、必要に応じて恒大粒子、ゴミ、コンタミ等を除去するためにフィルター等を通して減圧・加圧通過したり、最終的なインク形態にするために搅拌・混合・調製する必要がある。

又、本発明の両像記録用インクは、必要により熱風・加熱ロール・赤外線等の熱定着手段により乾燥・定着させることもできる。

又、本発明に両像記録用インクは、従来のオーデマンドタイプのインクジェット、超音波等によりミストを発生させるインクミスト方式に使用できる以外に複数のノズルを有するノズル形成基板

と、前記ノズル形成基板の近傍に配置され、インク中に浸され独立に駆動可能な振動子を構成する圧電変換器を備え、電圧印加により該圧電変換器を変位させて前記のノズル形成基板内部のインクを加圧して前記ノズルから吐出させて印字を行うインクジェット方式においても、圧電変換器のインクと接する部分を絶縁化することにより、使用することができる。以下、実施例・比較例を挙げることにより本発明を具体的に説明するが、本例が本発明を限定するものではない。

(実施例1)

以下の実施例中に示すインク組成物量(%)はすべて重量%である。

| | |
|-----------------|-------|
| C I ソルベントブラック23 | 3.9% |
| メチルメタクリレート | 11.1% |
| n-ブチルアクリレート | 7.9% |
| グリシジルメタクリレート | 2.9% |
| イオン交換水 | 67.5% |
| ドデシル硫酸ナトリウム | 1.9% |
| 過硫酸カリウム | 0.5% |

実施例1で試作した記録用インクに浸透剤としてエチルアルコールを5%添加し、表面張力4.2 dyne/cmの記録用インクを作製した。

(実施例3)

カーボンブラック 6.9%
アクリル樹脂 3.9%
グリセリン 10.0%
イオン交換水 8.0%
アクリル樹脂とカーボンブラックをロールミルにより練り込んだ後、サンドミルを用いて10時間分散させ、振搗機に移し、グリセリンを添加し、1μmのフィルターを用い、減圧濾過し、平均粒径0.2μm、表面張力58dyne/cmの記録用インクを作製した。

(実施例4)

実施例3で試作した記録用インクに浸透剤としてN-メチル-2ビロリドンを5%添加し、表面張力4.9dyne/cmの記録用インクを作製した。

(実施例5)

| | |
|----------|----|
| カーボンブラック | 6% |
|----------|----|

グリセリン 8.9%

温度制御装置、スターラー、窒素ガス導入管、滴下ロートを備えたフラスコ内に窒素ガスで置換した後、ドデシル硫酸ナトリウム、イオン交換水を入れ、70℃に温め過硫酸カリウムを3時間かけて滴下しながらメチルメタクリレート、n-ブチルアクリレートグリシジルメタクリレートからなるモノマー混合物を2時間かけて滴下した。

過硫酸カリウム滴下終了後、温度を80℃に上げて1時間搅拌し、ボアサイズ1.2μmのフィルターで減圧濾過し、平均粒径0.8μmの樹脂エマルジョンを作製した。

作製した樹脂エマルジョンへアセトンにC I ソルベントブラック23を溶解させた溶液を添加し、2時間搅拌し、エバボレーターでアセトンを除去し、グリセリンを加え30分搅拌し、ボアサイズ1.2μmのフィルターにより減圧濾過した後、表面張力4.8dyne/cmの記録用インクを作製した。

(実施例2)

ポリビニルビロリドン 3.9%
(K-15)
ノニオン系分散剤 0.8%
グリセリン 1.0%
イオン交換水 7.9.2%

ポリビニルビロリドンとカーボンブラックと分散剤をペイントシェーカーを用いて15時間分散させ、攪拌機に移し、グリセリンを添加し、1μmのフィルターを用い、減圧濾過し、平均粒径0.2μm、表面張力6.3dyne/cmの記録用インクを作製した。

(実施例6)

実施例5で試作した記録用インクに浸透剤として、1,3ジメチル-2イミダゾリジノンを5.96%添加し、表面張力5.1dyne/cmの記録用インクを作製した。

(実施例7)

カーボンブラック 6%
超マイクロエマルジョン 3.0%
(圓形分20% PB-300 花王製)

| | |
|----------|-------|
| グリセリン | 15% |
| イオン交換水 | 48.2% |
| ノニオン系分散剤 | 0.8% |

イオン交換水とノニオン系分散剤とカーボンブラックをサンドミルで10時間分散し、これに超マイクロエマルジョンとグリセリンを添加し、1時間搅拌し、1μmのフィルターを用い、減圧過し、平均粒径0.08μm、表面張力48dyn/cmの記録用インクを作製した。

(実施例8)

実施例7で作製した記録用インクに浸透剤として、ジエチレングリコールモノブチルエーテル5%添加し、表面張力41dyn/cmの記録用インクを作製した。

(実施例9)

| | |
|-------------------|-----|
| C I. ダイレクトブラック154 | 3% |
| 有機超微粒子(四形分25%) | 40% |
| (マイクロジェル 日本ペイント製) | |
| イオン交換水 | 52% |
| グリセリン | 6% |

イオン交換水にC I. ダイレクトブラック154を溶解し、有機超微粒子(四形分25%)とグリセリンを加え搅拌機で1時間搅拌し、0.8μmのメンブレンフィルターを用い、減圧過し、平均粒径0.03μm、表面張力45dyn/cmの記録用インクを作製した。

(実施例10)

| | |
|---------------------|-----|
| C I. P I G. イエロー-12 | 6% |
| ポリビニルビロリドン | 4% |
| ノニオン系分散剤 | 4% |
| グリセリン | 10% |
| イオン交換水 | 76% |
| C I. P I G. レッド146 | 6% |
| ポリビニルビロリドン | 4% |
| ノニオン系分散剤 | 4% |
| グリセリン | 10% |
| イオン交換水 | 76% |
| C I. P I G. グル-15-3 | 6% |
| ポリビニルビロリドン | 4% |
| ノニオン系分散剤 | 4% |

グリセリン 10%
イオン交換水 76%
ポリビニルビロリドンとイエロー、マゼンタ、シアンの各顔料とノニオン系分散剤をペイントシェーカーを用いてそれぞれ20時間分散させ、搅拌機に移し、グリセリンを添加し、1μmのフィルターを用い、減圧過し、平均粒径0.2μm、表面張力61dyn/cmの記録用カラーインクを作製した。

(実施例11)

実施例10で作製したカラーインクに浸透剤として、ジオクチルスルホカク酸ナトリウム1%添加し、表面張力43dyn/cmの記録用カラーインクを作製した。

(比較例)

比較例1として、市販のオンデマンドインクジェットプリンタ用インク、比較例2として市販のパブルジェットプリンタ用インクを用いた。それぞれの組成は下記のとおりである。

比較例1

C I. ダイレクトブラック19 2%
グリセリン 15%
イオン交換水 83%

表面張力 48dyn/cm

比較例2

C I. ダイレクトブラック19 2%
ジエチレングリコール 10%
エタノール 5%
イオン交換水 83%

表面張力 46dyn/cm

以上のインクを用い、記録方法として、市販のオンデマンド型インクジェットプリンタ及び試作マルチヘッド(吐出オリフィス径50μm、ピエゾ振動子駆動電圧80V、駆動周波数3kHz)を用い、一般上質紙、ポンド紙、PPC用紙、再生紙、一般OHPシートの各種被転写体に対して文字、グラフィック等を印字し、以下の評価を行った。

評価方法を下記に示す。

1. にじみ評価

顕微鏡による100倍、400倍での観察と目視による観察

◎：纖維に沿ったにじみもなく纖維上にドットが保持されている

○：纖維に沿ったにじみは少しあるが目視ではわからない

△：目視で若干にじみがわかる

×：かなりにじんで、エッジがギザギザしている

2. 速乾性評価

印字10秒後、30秒後、60秒後に紙のエッジで印字部をこする

◎：10秒後で尾引きなし

○：30秒後で尾引きなし

△：60秒後で尾引きなし

×：90秒後に尾引きあり

3. 定着性評価

印字1時間後、印字面をクリップで200g/cmの荷重をかけて擦ることによる汚れの発生の有無を擦る回数によって評価

◎：30往復以上汚れ無し

印字1時間後の印字物を水中に5分間浸し、インクの流出を観測

○：無し

×：有り

8. 光沢度評価

デジタル光沢計（村上色彩技術研究所製）による75度鏡面光沢度の測定

○：80以上

△：51～79

×：50以下

9. OHP用紙への記録

○：記録可

×：記録不可

10. 耐光性評価

キセノンランプ100時間照射ブルースケールの退色

○：50%未満

×：50%以上

インク物性調査方法を以下に示す。

A. 粘度

○：20～30往復後汚れ有り

×：20往復以下汚れ有り

4. 日詰まり評価

インクジェット記録装置にインクを充填し、50℃の環境にノズルにキャップのない状態で1ヶ月放置後

○：すぐに印字可能

△：インクを循環させてクリーニングすることにより印字可能

×：印字不可能

5. インク保存性

インクをサンプル瓶に入れ、50℃で6ヶ月密封状態で保存し、異物・異臭・凝聚・沈殿の有無を確認

◎：無し

○：沈殿は見られるが容易に再分散する

×：再分散しない

6. 記録濃度

マクベス濃度計による反射O・D値の測定

7. 耐水性評価

レオメトリックス・ファーイースト社製フルード・スペクトロメーターによる20℃での定常粘度測定

B. 表面張力

表面張力計による測定

（協和界面科学）

C. 平均粒径

レーザー光散乱方式ゼータ電位計ELS800（大塚電子型）による粒径分布測定

以上の結果を表1に示す。

表1より明らかなように、実施例1～6の記録インクは、印字品質（にじみ、濃度、光沢、耐水性・耐光性）、速乾性、定着性、日詰まり、インク保存性について、従来のインクジェットインクと比較して、極めて優れた結果が得られた。

以上のように本発明の実施例によれば、記録用インクが被転写体上に付着した際、第1図に示す如く、水に溶解しない成分の凝聚力により着色成分は付着した位置にとどまり、輪郭の鮮明なドットが固化・定着する。

| | 実施例1 ABCD | 実施例2 ABCD | 実施例3 ABCD | 実施例4 ABCD | 実施例5 ABCD | 実施例6 ABCD | 実施例7 ABCD | 実施例8 ABCD | 実施例9 ABCD | 実施例10 ABCD | 実施例11 ABCD | 比較例1 ABCD | 比較例2 ABCD |
|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|--------------|--------------|
| 1. にじみ評価 | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | △△△△ | △△△△ |
| 2. 速乾性評価 | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | △△△△ | △△△△ |
| 3. 定着性評価 | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | xxxx | xxxx |
| 4. 目詰まり評価 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × |
| 5. インク保存性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 6. 記録濃度 | 1.5 | 1.4 | 1.5 | 1.4 | 1.8 | 1.5 | 1.6 | 1.5 | 1.5 | 1.8 | 1.5 | 1.2 | 1.1 |
| 7. 耐水性評価 | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | xxxx | xxxx |
| 8. 光沢度評価 | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | △△△△ | △△△△ |
| 9. OHP用紙への記録 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × |
| 10. 耐光性評価 | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | ○○○○ | xxxx | xxxx |
| A. 粘度(dPa·s) | 4.2 | 4.1 | 5.2 | 5.0 | 2.6 | 2.9 | 4.2 | 4.0 | 2.8 | 4.2 | 4.1 | 1.8 | 2.2 |
| B. 表面張力(dyne/cm) | 48 | 42 | 58 | 49 | 63 | 51 | 48 | 41 | 45 | 61 | 43 | 48 | 48 |
| C. 平均粒径(μm) | 0.8 | 0.8 | 0.08 | 0.08 | 0.2 | 0.2 | 0.08 | 0.08 | 0.03 | 0.2 | 0.2 | — | — |

表 1

* A : 上質紙

B : ポンド紙

C : PPC用紙

D : 再生紙

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明の画像記録用インクによれば、少なくとも水と着色剤からなり、少なくとも水に溶解しない成分を含有した分散系であることにより、にじまず、耐水性・耐光性に優れた高濃度で鮮明な記録を可能にし、従来にない速乾性・定着性の付与を可能にし、又、目詰まりの生じない、インクの保存性にも優れた高信頼性を可能にするという効果を有する。

又、本発明の画像記録用インクによれば、通常のインクジェット記録では使用できない一般OHP用紙にも、高速・高品位な印字が可能であるという効果も有する。

又、記録インクの乾燥性・定着性が良いため、3色のプロセスカラーインクを使用することにより、高解像度なフルカラー画像を記録することもできる。

又、今後急速に普及すると思われる再生紙にもにじみのない鮮明な記録を可能にするという効果も有する。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明による被転写体上のインクドットを示す模式図。

1 . . . 輪郭

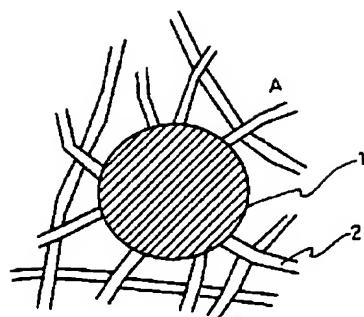
2 . . . 細粒

A . . . 被転写体

以 上

出願人 セイコーエプソン株式会社

代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (他1名)



第1図